

## Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen

### XLVI \*. Organoeisen-Komplexe mit Selen-Brücken

**Christian Hecht, Eberhardt Herdtweck, Jürgen Rohrmann, Wolfgang A. Herrmann\***

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4,  
D-8046 Garching (Deutschland)*

**Wolfgang Beck und Peter M. Fritz**

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstrasse 1,  
D-8000 München 2 (Deutschland)*

(Eingegangen den 20. Januar 1987)

#### Abstract

The nucleophilicity of the bridging atom of the selenium complex  $(\mu\text{-Se})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  (**1**) has been demonstrated by addition of the complex cation  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]^+$ : Reaction of **1** with the ionic complex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{(THF)}][\text{BF}_4]$  cleanly yields the ionic trinuclear complex  $[(\mu_3\text{-Se})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}_3][\text{BF}_4]$  (**3**). This addition reaction converts the bridging selenium atom from a bent FeSeFe structure into a flattened Fe<sub>3</sub>Se pyramid (X-ray diffraction studies), without significant changes in the iron–selenium bond lengths (244.9(< 1) pm and 242.7(1)/243.3(1)/244.8(1) pm, respectively). These bonds are considered to be single bonds in accord with the EAN rule.

#### Zusammenfassung

Der nukleophile Charakter des Brückenatoms im Selen-Komplex  $(\mu\text{-Se})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  (**1**) ist durch die Anlagerung des Komplexkations  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]^+$  dokumentiert: Bei Umsetzung von **1** mit dem Komplexsalz  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{(THF)}][\text{BF}_4]$  (**2**) bildet sich in glatter Reaktion der dreikernige Komplex  $[(\mu_3\text{-Se})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}_3][\text{BF}_4]$  (**3**). Diese Additionsreaktion überführt das Selen-Brückenatom aus einer gewinkelten FeSeFe-Gerüstgeometrie in

\* Auszug aus der Dissertationsarbeit Ch. Hecht, Technische Universität München 1987. - XLV. Mitteilung; Ref. 1.

eine abgeflachte  $\text{Fe}_2\text{Se}$ -Pyramidenstruktur, ohne dass sich die Eisen–Selen-Bindungsabstände ( $244.9(<1)$  pm bzw.  $242.7(1)/243.3(1)/244.8(1)$  pm) signifikant verändern (Röntgenstrukturanalysen); im Einklang mit der Edelgasregel sind sie in beiden Fällen als Einfachbindungen zu interpretieren.

## Einleitung

Selen-Atome beteiligen sich in metallorganischen Verbindungen an interessanten Mehrfachbindungsstrukturen. Hierzu gehören auch kumulierte  $\text{M}\equiv\text{Se}\equiv\text{M}$ -Systeme, wie sie etwa in der Chrom-Verbindung  $(\mu\text{-Se})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$  realisiert sind [2,3]. Die Frage nach den intramolekularen Bindungsabständen solcher Strukturen spielt bei der Diskussion der Bindungsverhältnisse eine nicht unerhebliche Rolle, obwohl strenge Korrelationen nicht möglich sind. Darüber hinaus werden kumulierte Mehrfachbindungssysteme des zitierten Typs häufig ausgehend von Vorstufen mit entsprechenden Einfachbindungen aufgebaut, so dass es angeraten erschien, in der Reihe der Organoeisen-Verbindungen gezielt selenverbrückte Derivate zu synthetisieren und deren Reaktivität zu untersuchen. Nachfolgend berichten wir über einen  $\text{Fe}_2\text{Se}$ -Komplex und das nukleophile Verhalten seines Selen-Brückenatoms.

## Synthese und Molekülstruktur des zweikernigen Selen-Komplexes $(\mu\text{-Se})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$

Der  $\text{Fe}_2\text{Se}$ -Komplex  $(\mu\text{-Se})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  (1) wurde erstmals von Rohrmann in unserer Arbeitsgruppe synthetisiert und vollständig charakterisiert [4]. Die Verbindung entsteht bei Umsetzung des Komplexes  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  mit stöchiometrischen Mengen Diselendichlorid,  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$ , in Tetrahydrofuran bei  $-78^\circ\text{C}$ .

War schon aufgrund der analytischen und spektroskopischen Daten die Zusammensetzung exakt ermittelt worden [4], so konnte jetzt die Konstitution durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse endgültig geklärt werden (Fig. 1 und 2). Die Verbindung kristallisiert aus Tetrahydrofuran/n-Hexan bei  $-35^\circ\text{C}$  in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ . Ausgewählte Bindungsparameter sind in Tab. 1 aufgelistet\*.

Wie ein Blick auf Fig. 1 zeigt, besitzt das Molekül ein zu  $115.3^\circ$  abgewinkeltes  $\text{FeSeFe}$ -Baugerüst mit  $C_2$ -Symmetrie. Zwei  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Fragmente sind über ein verbrückendes, als  $2e$ -Ligand fungierendes Selenatom miteinander verknüpft. Bezüglich der  $\text{Fe}_2\text{Se}$ -Ebene nehmen die beiden zentral gebundenen Cyclopentadienyl-Liganden *trans*-Positionen ein. Der Interplanarwinkel der beiden Fünfring-Liganden beträgt  $39.6^\circ$ , die Diederwinkel mit der  $\text{Fe}_2\text{Se}$ -Ebene wurden zu  $35.8^\circ$  ermittelt. In erster Näherung beschreiben die an die beiden Eisenatome fixierten Ligandsätze ( $\text{C}_5\text{H}_5$ , 2 CO, Se) eine verzerrt trigonal-pyramidale Koordinationsgeometrie (mit den  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden als Pyramidenspitzen). Die benachbarten basalen Liganden (2 CO, Se) schliessen miteinander Winkel im Bereich von  $83.6\text{--}92.3^\circ$  ein. Die konformative Einstellung der Partialstrukturen lässt sich in

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52336, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

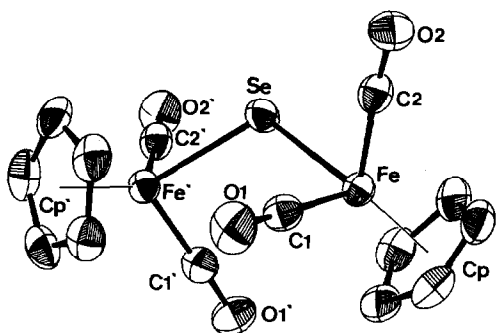


Fig. 1. Molekülstruktur des  $\text{Fe}_2\text{Se}$ -Komplexes 1 im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

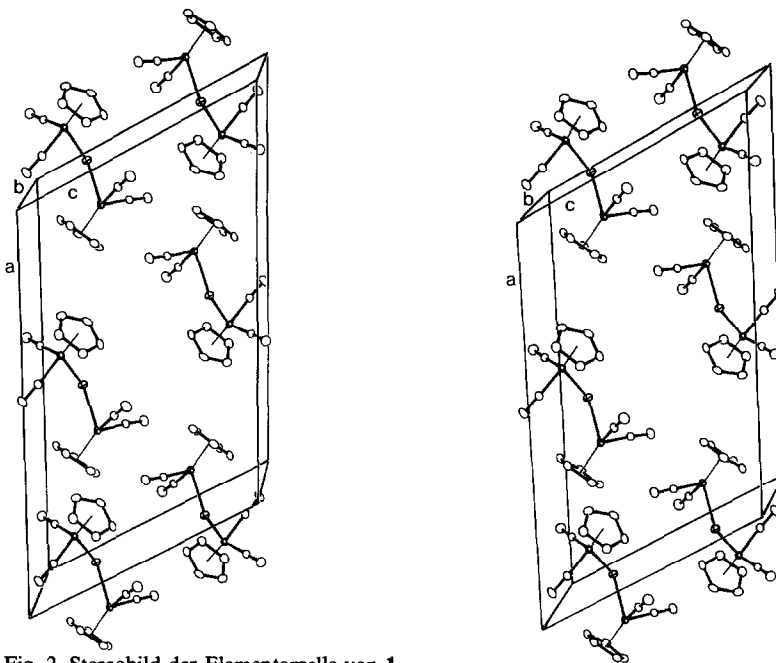


Fig. 2. Stereobild der Elementarzelle von 1.

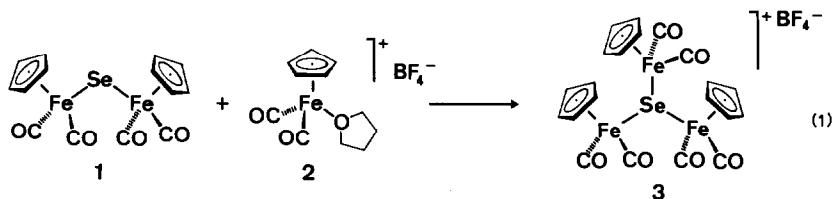
Tabelle 1. Ausgewählte Bindungsparameter der  $\text{Fe}_2\text{Se}$ -Verbindung 1

<i>Bindungslängen (pm)</i>			
Se-Fe	244.9 (<1)		
Fe-C(1)	176.3(2)		
Fe-C(2)	175.7(2)		
Fe-C(11...15)	209.2-213.1		
C(1)-O(1)	114.7(2)		
C(2)-O(2)	114.4(2)		
<i>Bindungswinkel (grad)</i>			
Fe-Se-Fe'	115.27(1)	C(1)-Fe-C(2)	92.29(8)
Se-Fe-C(1)	89.31(6)	Fe-C(1)-O(1)	177.3(2)
Se-Fe-C(2)	83.65(5)	Fe-C(1)-O(2)	177.2(2)
<i>Beste Ebenen</i>		<i>Interplanarwinkel (grad)</i>	
Ebene A	FeSeFe'	Ebene	A
Ebene B	C(11-15)	B	35.8
Ebene C	(C(11'-15'))	C	35.8
			B
			39.8

erster Näherung mit dem strukturanalogen Tellur-Komplex  $(\mu\text{-Te})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$  vergleichen [5], obwohl letzterer Doppelbindungen zwischen dem Brückenatom und den Manganatomen aufweist (245.9(2) pm). Die FeSe-Abstände liegen mit 244.9(1) pm im Bereich typischer Einfachbindungen dieser beiden Elemente [6–8], was auch aufgrund der Edelgasregel zu erwarten ist. Eine bindende Wechselwirkung zwischen den Übergangsmetallatomen ist angesichts ihrer grossen Entfernung von mehr als 400 pm nicht vorhanden.

### Synthese und Molekülstruktur des dreikernigen Selen-Komplexes $[(\mu_3\text{-Se})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}_3][\text{BF}_4]$

Wie wir früher zeigen konnten, besitzt das Brückenatom der metallorganischen Selen-Verbindung **1** nukleophilen Charakter. So lässt sie sich mit  $\text{HBF}_4$  protonieren und mit  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$  methylieren [4a]. Mit dem solvensstabilisierten  $16e$ -Fragment  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$  (als THF-Komplex) reagiert **1** unter Adduktbildung glatt zum heteronuklearen  $\text{Fe}_2\text{MnSe}$ -Komplex  $(\mu_3\text{-Se})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Fe}_2\text{Mn}(\text{CO})_6]$  [9]. Aufgrund dieser Befunde war auch eine Reaktion mit dem ionischen Solvenskomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{THF})][\text{BF}_4]$  (**2**) unter Addition eines zur  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$ -Gruppe isoelektronischen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]^+$ -Fragments zu erwarten.



Umsetzung von **1** mit äquimolaren Mengen **2** in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur und anschliessende Kristallisation des Produkts aus Tetrahydrofuran/Diethylether ( $-35^\circ\text{C}$ ) ergibt nach Gl. 1 den elementaranalytisch gesicherten Komplex **3** der Formel  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Fe}_3(\text{CO})_6\text{Se}][\text{BF}_4]$ , den wir zuerst bei der Umsetzung von **1** mit dem Komplex  $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$  erhalten hatten\*. Die Identifizierung der in Diethylether unlöslichen Verbindung stützt sich neben den  $^1\text{H-NMR}$ -Daten, die mit einem Singulett bei  $\delta$  5.42 ppm (Cyclopentadienyl-Liganden) eine hochsymmetrische Gerüststruktur nahelegen, insbesondere auf die Infrarot-Daten: Hier sind die Carbonyl-Banden gegenüber der Vorstufe **1** um ca.  $30\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben, was mit dem Kationcharakter verträglich ist (vgl. Experimenteller Teil). Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermöglichte eine detaillierte Konstitutionsaufklärung.

Das Komplexsalz **3** kristallisiert aus Aceton/Diethylether in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Ausgewählte Bindungsparameter sind in Tab. 2 aufgelistet\*\*.

\* Bei dieser Reaktion entsteht ein weiterer Eisen-Selen-Komplex, dessen Bildungsweise und Molekülstruktur Gegenstand einer gesonderten Publikation sind (W. Beck, W.A. Herrmann et al., in Vorbereitung).

\*\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52336, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

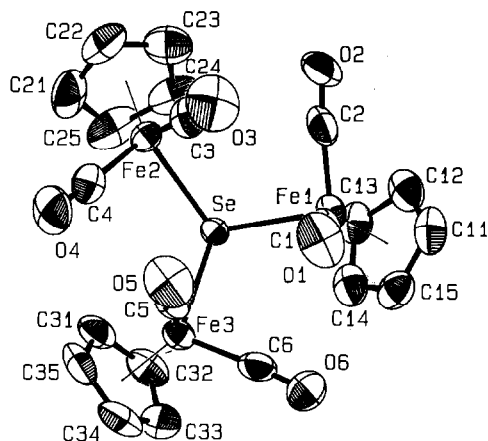


Fig. 3. Struktur des  $\text{Fe}_3\text{Se}$ -Kations des Komplexsalzes **3** (ohne Wasserstoffatome). Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Nach Fig. 3 und 4 bildet die zentrale  $\text{Fe}_3\text{Se}$ -Struktureinheit des Komplexkations eine abgeflachte Pyramide. Das die Pyramidenspitze besetzende Selenatom ist an drei ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Fragmente koordiniert, die bei  $\text{FeFe}$ -Abständen um 400 pm von bindenden Metall–Metall-Wechselwirkungen weit entfernt sind. Die zu 242.7–244.8 pm ermittelten Eisen–Selen-Bindungen und die von ihnen aufgespannten Winkel ( $113 \pm 2^\circ$ ) verleihen dem trigonal-pyramidalen  $\text{Fe}_3\text{Se}$ -Ensemble eine pseudodreizählige Symmetrie.

Die Eisen–Selen-Bindungen stimmen in ihrer Länge nahezu exakt mit jenen der  $\text{Fe}_2\text{Se}$ -Startverbindung ( $\mu\text{-Se}$ )[( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) $\text{Fe}(\text{CO})_2$ ] $_2$  (**1**) überein und sind nach der Edelgasregel als Einfachbindungen zu interpretieren [6–8]. Die drei ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Fragmente bilden unter Berücksichtigung des Selenatoms pseudotetraedrische Strukturen. Dabei weichen die zu  $\text{ca. } 92 \pm 4^\circ$  gefundenen Interligandwinkel der basalen Ligandsätze (CO, CO, Se) praktisch nicht voneinander ab. Die konformative Einstellung der Teilstrukturen zueinander lässt ebenfalls angenäherte  $\text{C}_3$ -Symmetrie erkennen, bringt man die drei Übergangsmetallzentren zur Deckung. Die drei Cyclopentadienyl-Liganden schliessen untereinander Interplanarwinkel von 79.9 und  $86.4^\circ$  ein und sind bezüglich der  $\text{Fe}_3$ -Ebene alle in *cis*-Positionen angeordnet. Die extreme Abflachung der pyramidalen  $\text{Fe}_3\text{Se}$ -Einheit führt an der

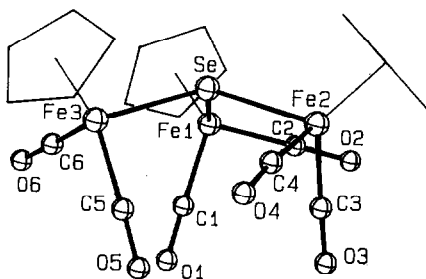


Fig. 4. Strukturskizze des Kations von **3** zur Verdeutlichung der Pyramidenstruktur.

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungsparameter des Komplexkations von **3**

<i>Bindungslängen (pm)</i>			
Se-Fe(1)	243.3(1)	C(1)-O(1)	114.0(6)
Se-Fe(2)	244.8(1)	C(2)-O(2)	114.7(7)
Se-Fe(3)	242.7(1)	C(3)-O(3)	114.5(7)
Fe(1)-C(1)	177.1(7)	C(4)-O(4)	114.7(7)
Fe(1)-C(2)	176.8(7)	C(5)-O(5)	113.6(6)
Fe(2)-C(3)	176.6(7)	C(6)-O(6)	114.9(7)
Fe(2)-C(4)	178.9(7)	Fe(1)-C(11...15)	208.5-210.9
Fe(3)-C(5)	177.8(7)	Fe(2)-C(21...25)	207.9-209.9
Fe(3)-C(6)	176.2(7)	Fe(3)-C(31...35)	208.5-211.2
<i>Bindungswinkel (grad)</i>			
Fe(1)-Se-Fe(2)	112.56(3)	Se-Fe(3)-C(5)	93.0(2)
Fe(1)-Se-Fe(3)	112.22(3)	Se-Fe(3)-C(6)	97.4(2)
Fe(2)-Se-Fe(3)	114.54(3)	C(5)-Fe(3)-C(6)	90.6(3)
Fe(1)-C(1)-O(1)	179.2(6)	Se-Fe(1)-C(1)	92.5(2)
Fe(1)-C(2)-O(2)	174.7(6)	Fe(2)-C(3)-O(3)	176.6(6)
Se-Fe(1)-C(2)	95.1(2)	Fe(2)-C(4)-O(4)	174.7(6)
C(1)-Fe(1)-C(2)	92.7(3)	Fe(3)-C(5)-O(5)	178.2(6)
Se-Fe(2)-C(3)	96.1(2)	Fe(3)-C(6)-O(6)	175.6(6)
Se-Fe(2)-C(4)	95.0(2)		
C(3)-Fe(2)-C(4)	88.9(3)		
<i>Beste Ebenen</i>		<i>Interplanarwinkel (grad)</i>	
<i>Ebene A</i>	C(11-15)	<i>Ebene</i>	
<i>Ebene B</i>	C(21-25)	B	
<i>Ebene C</i>	C(31-35)	A	86.4
<i>Ebene D</i>	Fe(1)Fe(2)Fe(3)	B	79.9
		C	52.2
		D	52.2

Pyramidenspitze zu einer Winkelsumme von 339.3°. Auch die zum Kation des Komplexsalzes **3** isovalenzelektronische heterotrinukleare Selenverbindung ( $\mu_3$ -Se)[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe<sub>2</sub>Mn(CO)<sub>6</sub>] ist pyramidal aufgebaut (Winkelsumme der Fe<sub>2</sub>MnSe-Einheit am Selenatom: 338.7°; Metall-Selen-Abstände: 242.1-244.5 pm) [9].

### Schlussfolgerung

Ist der Selen-Brückenligand über Einfachbindungen an zwei Organometall-Fragmente gebunden wie dies in Verbindung **1** der Fall ist, so bleibt es elektronenreich genug, um 16e-Komplexkationen nukleophil anzugreifen und eine weitere Einfachbindung zu bilden; das dreikernige Komplexsalz **3** ist hierfür ein gutes Beispiel, welches gleichzeitig die Isobal-Analogie zwischen **1** und Dimethylselenid, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Se, einerseits sowie **3** und dem Trimethylselenonium-Ion, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Se<sup>+</sup>, andererseits aufzeigt [10,11].

### Experimenteller Teil

Angaben zur allgemeinen Arbeitstechnik finden sich in Ref. 12. Der Startkomplex **1** wurde nach Ref. 4, 5b bereitet, der Komplex [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(CO)<sub>2</sub>(THF)][BF<sub>4</sub>] (**2**; THF = Tetrahydrofuran) nach Ref. 13.

*[( $\mu_3$ -Selenido)tris{dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen}]-Tetrafluoroborat (3)*

300 mg (0.69 mmol) ( $\mu$ -Se)[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (1) in 30 ml THF werden bei -20 °C unter magnetischem Rühren mit 232 mg (0.69 mmol) [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(CO)<sub>2</sub>-(THF)][BF<sub>4</sub>] (2) versetzt. Man lässt die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen und engt sie anschliessend im Ölpumpenvakuum bis auf ein Volumen von ca. 10 ml ein. Durch Überschichten mit 20 ml Et<sub>2</sub>O erhält man 3 als Rohprodukt. Umkristallisation aus Aceton/Et<sub>2</sub>O führt zu schwarzen Kristallen, welche kurzzeitig luftstabil sind und sich in THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Aceton lösen. Die Lösungen sind luftempfindlich. Fp. 179–181 °C.

Elementaranalyse, Gef.: C, 36.04; H, 2.13; F, 10.52; Fe, 23.80. C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>BF<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>6</sub>Se (696.7) ber.: C, 36.20; H, 2.17; F, 10.91; Fe, 24.05%. IR ( $\nu$ (CO), cm<sup>-1</sup>): 2042sst, 2007m, 1976st (THF); 2048sst, 2030sch, 2015m, 1985st (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); 2039sst, 2017st, 2007st, 1972sst (KBr). <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) 5.42 ppm (s).

*Röntgenstrukturanalyse des Fe<sub>2</sub>Se-Komplexes 1*

Kleine, dunkelrotbraune Kristallbruchstücke; monoklin, C2/c (IT.-Nr. 15); Zellkonstanten: *a* 2097.6(6), *b* 605.6(1), *c* 1315.3(3) pm,  $\beta$  119.40(2)°; *V* 1456 × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>; Summenformel: C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Se; Molmasse: 432.9 a.m.u.; *Z* = 4;  $\rho$ (calc.) 1.975 g cm<sup>-3</sup>;  $\mu$  44.792 cm<sup>-1</sup>; Messtemperatur: 22 ± 1 °C; Enraf-Nonius CAD4;  $\lambda$  71.073 pm (Mo-K $\alpha$ -Strahlung); Messbereich: 2° ≤  $\theta$  ≤ 30°; *h*(-29/29); *k*(-8/8); *l*(-18/0); Anzahl der gemessenen Reflexe: 4378; Unabhängige Reflexe: 2107, davon 568 mit *I* < 3.0 $\sigma$ (*I*); unabhängige Reflexe: 1539 mit *I* > 3.0 $\sigma$ (*I*); *R* =  $\Sigma \|F_o| - |F_c| \| / \Sigma |F_o|$ : 0.045; *R*<sub>w</sub> = [ $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w |F_o|^2$ ]<sup>1/2</sup> = 0.046; Goodness of fit: [ $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / (NO - NV)$ ]<sup>1/2</sup> = 6.545; Gewichtsfaktor *w* = 1/ $\sigma^2$ (*F*<sub>o</sub>). 97 Parameter wurden "full-matrix" verfeinert. Die Wasserstofflagen wurden in idealer Geometrie berechnet (C-H 95 pm); die H-Atome und ihre Temperaturfaktoren sind in die Berechnung der Strukturformeln einbezogen, aber nicht verfeinert; anomale Dispersion berücksichtigt; empirische Absorptionskorrektur; Restelektronendichte: +0.711 e/Å<sup>3</sup>. Shift/Error: ≤ 0.00 im letzten Verfeinerungszyklus.

*Röntgenstrukturanalyse des Komplexsalzes 3*

Hellbraune Plättchen (0.25 × 0.08 × 0.50 mm); monoklin, P2<sub>1</sub>/c (IT.-Nr. 14); Zellkonstanten: *a* 995.9(2), *b* 1728.3(3), *c* 1470.1(2) pm,  $\beta$  107.78(1)°; *V* 2410.2 × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>; C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>BF<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>6</sub>Se (696.7 a.m.u.); *Z* = 4;  $\rho$ (calc.) 1.920 g cm<sup>-3</sup>;  $\mu$  33.4 cm<sup>-1</sup>;  $\lambda$  71.073 pm; Temperatur: 22 ± 1 °C; Enraf-Nonius CAD4; Messbereich: 1° ≤  $\theta$  ≤ 20°; *h*(-13/13); *k*(-13/13); *l*(0.12); Anzahl der gemessenen Reflexe: 4657, davon 1126 mit *I* < 1.0 $\sigma$ (*I*); unabhängige Reflexe: 1868 mit *I* < 1.0 $\sigma$ (*I*); unabhängige Reflexe: 1783 mit *I* > 2.0 $\sigma$ (*I*); *R* =  $\Sigma \|F_o| - |F_c| \| / \Sigma |F_o|$  = 0.034; *R*<sub>w</sub> = [ $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w |F_o|^2$ ]<sup>1/2</sup> = 0.035; Gewichtsfaktor *w* = 1/ $\sigma^2$ (*F*<sub>o</sub>). 309 Parameter wurden "full-matrix" verfeinert. Eine Differenzfouriersynthese nur mit den Schweratomlagen lässt einige Wasserstoffpositionen erkennen. Auf dieser Basis sind die Wasserstofflagen in idealer Geometrie berechnet (C-H 95 pm). Die H-Atome und ihre Temperaturfaktoren sind in die Berechnung der Strukturformeln einbezogen, aber nicht verfeinert; anomale Dispersion berücksichtigt; numerische Flächenabsorptionskorrektur auf der Basis von 6 indizierten Flächen; Shift/Error: < 0.29. Verfeinerungszyklus; Restelektronendichte: +0.87 e/Å<sup>3</sup>. Bemerkungen:

Das  $\text{BF}_4^-$ -Anion ist um eine Borlage fehlgeordnet. Zwei  $\text{BF}_4^-$ -Tetraeder sind mit gleichen Temperaturfaktoren und gleicher Besetzung verfeinert. Die abschliessende Differenzfouriersynthese lässt noch weitere Maxima am Bor erkennen.

### Dank

Diese Arbeit erfuhr grosszügige Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft sowie das Bundesministerium für Forschung und Technologie, wofür wir an dieser Stelle danken.

### Literatur

- 1 R.A. Fischer und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 330 (1987) 377.
- 2 (a) W.A. Herrmann, J. Rohrman und A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.*, 265 (1984) C1; (b) W.A. Herrmann, J. Rohrman, H. Nöth, C.K. Narula, I. Bernal und M. Draux, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) 189; (c) W.A. Herrmann, J. Rohrman, E. Herdtweck, H. Bock und A. Veltmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 108 (1986) 3134.
- 3 Zusammenfassung: W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 56.
- 4 (a) W.A. Herrmann, J. Rohrman und Ch. Hecht, *J. Organomet. Chem.*, 290 (1985) 53; (b) J. Rohrman, Dissertation, Technische Universität München 1986.
- 5 (a) W.A. Herrmann, Ch. Hecht, M.L. Ziegler und B. Balbach, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 686; (b) Ch. Hecht, Dissertation, Technische Universität München, 1987.
- 6 C.E. Strouse und L.F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 6032.
- 7 L.F. Dahl und P.W. Sutton, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1067.
- 8 V.W. Day, D.A. Lesch und B. Rauchfuss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1290.
- 9 W.A. Herrmann, J. Rohrman, M.L. Ziegler und Th. Zahn, *J. Organomet. Chem.*, 295 (1985) 175.
- 10 Zusammenfassungen: (a) R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 711; (b) F.G.A. Stone, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 85.
- 11 Vgl. A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Auflage, Clarendon Press, Oxford, 1984.
- 12 R.A. Fischer, H.-J. Kneuper und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 330 (1987) 365.
- 13 D.L. Reger und C. Coleman, *J. Organomet. Chem.*, 131 (1977) 153.